

TiO₂-WO₃ KOMPOZIT FOTOKATALIZÁTOROK HATÉKONYSÁGÁNAK FELTÉRKÉPEZÉSE KÜLÖNBÖZŐ SZERVES SZENNYEZŐK BONTÁSA ESETÉN

Eszter Orbán¹, Zsolt Pap^{1,2,3}, Gábor Kovács^{1,2,3}, Hernádi Klára², Lucian Baia^{1,3}

¹*Institute for Interdisciplinary Research on Bio-Nano-Sciences, Treboniu Laurian 42, RO-400271 Cluj-Napoca, ROMANIA*

²*Research Group of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Science and Technology, University of Szeged, Szeged, HUNGARY*

³*Faculty of Physics, Babeş-Bolyai University, Mihail Kogălniceanu 1, RO-400084 Cluj-Napoca, ROMANIA*

e-mail: eszterorban94@gmail.com

Abstract

Among the increasing water pollution, organic dyes have gained growing attention because their environmental persistence and resistance to conventional treatment technologies. The widespread use of organic dyes in textile industry produced a great damage to the environment. There are many different organic textile dyes in synthetic-cotton textile industries, for instance, reactive azo dyes or triaryl methane-based dyes, which are known to have carcinogen and mutagenic effects.

The aim of our research is to resolve the problems caused by the textile industries using TiO₂-WO₃ composite photocatalysts. The most efficient composite was characterized by SEM, DRS and XRD and its photocatalytic activity was investigated in-detail. The reusability of the composite was also investigated showing the increased photostability of these materials. The composition of the composite and the most preferable operational pH value was optimized in order to further enhance the efficiency of the composites.

Bevezetés

Az ipari forradalom következtében a textilipar a világ egyik vezető ágazatává nőtte ki magát. Emiatt azonban a hidroszféra szennyezettsége is nagymértékben megnőtt, következésképpen a különböző víztisztítási eljárások jelentősége előtérbe került. Mivel sok olyan szennyezőanyag is belekerül természetes vizeinkbe, amelyek hagyományos módszerekkel nem ártalmatlaníthatóak, fontos szerep jut az alternatív víztisztítási módszereknek, így a heterogén fotokatalízisnek is. Az eljárás lényege, hogy egy félvezető esetén gerjesztéskor az elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba kerül, pozitív töltésű lyukat hagyva a vegyértéksávban. Az így létrejövő elektron-lyuk pár redox-reakcióban vehet részt, lebontva a vízben lévő szerves anyagokat, esetünkben szerves festékmolekulákat.

Jelen munka célja a felületi töltés megváltoztatásán alapuló módszer segítségével két félvezető oxidból álló kompozit fotokatalizátor előállítás. A továbbiakban ennek a kompozitnak a vizsgálata, majd a fotokatalitikus hatékonyságának javítása: a kompozit összetételének optimalizálása által, valamint a lebontandó festék pH tartományának változtatásával, különböző szerkezetű modellfestékek felhasználásával.

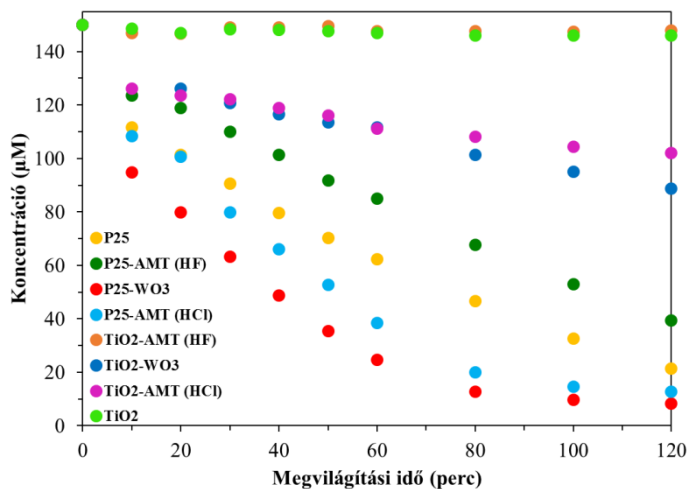
Kísérleti rész

Az általam használt eljárás az egyedi oxidok izoelektromos pontjának meghatározásán alapszik, az irodalomban már leírt módszer szerint [1]. A következőkben a két oxid felületén kialakuló ellentétes töltés miatt -a két félvezető izoelektromos pontja közötti pH

intervallumban a felületi töltésük ellentétes- kialakuló elektrosztatikus vonzóerőre alapozva elkészítettük a kompozitokat. Úgy az irodalomra, mint a saját méréseinkre (SEM és EDX felvételekre) alapozva, az így kapott kompozitok homogenitása nagymértékben megnő a mechanikus keveréssel készültekhez képest [2].

Eredmények és értékelésük

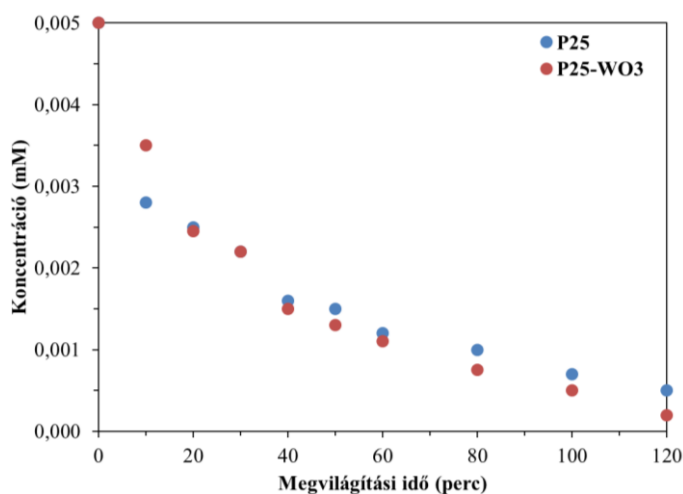
Korábbi kísérleti munkám során három féle (általunk előállított) volfrám-trioxidot és két féle (egy kereskedelemben kapható és egy általunk előállított) titán-dioxidot használtam, tesztelve hatékonyságukat metilnarancs-oldat bontásával, amelyhez egy UV fénnyel működő, 6×6 W fluoreszcens, higanygőz lámpával ellátott ($\lambda_{\max} \approx 365$ nm) fotoreaktort használtam. A folytonos levegőáram ($45\text{--}60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ hozam) és keverés biztosította az oxigén-ellátást a bontás során, és a katalizátor egyenletes eloszlását a modellszennyező oldatában, ugyanakkor a termosztatálásnak köszönhetően az oldat hőmérséklete állandó 25°C maradt. A szuszpenzió töménysége pedig $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ volt. A bontás során vett mintákat egy SPECORD 250 típusú spektrofotométerrel vizsgáltam. A katalizátorok fotokatalitikus hatékonyságát az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra: A metilnarancs-oldat bomlási görbéi

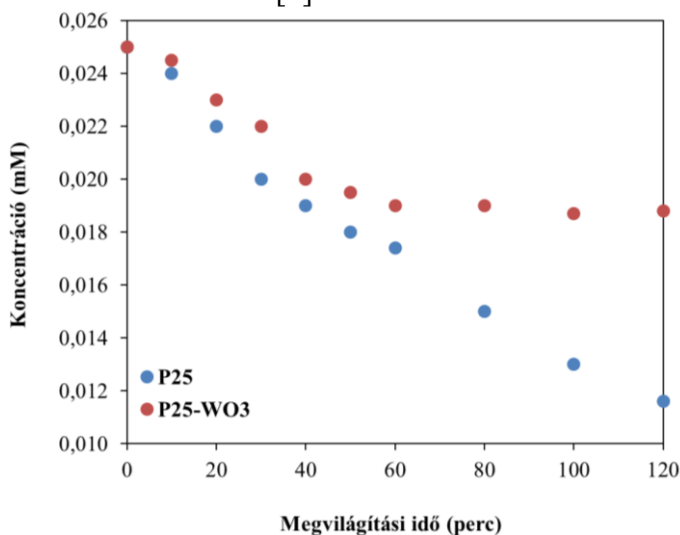
Az 1. ábrán látható, hogy a P25-WO_3 jelű minta hatékonysága (94,4%-os konverzió) a legjobb a kompozitok közül, sőt a referenciakatalizátornál, a P25-nél (85,7%) is hatékonyabb. Ez a hatékonyságbeli változás az egyedi félvezetők morfológiai sajátosságainak tudhatók be, hiszen korábbi elektronmikroszkópos vizsgálataink alapján nagyon eltérő formájú részecskék keletkeznek a különböző előállítási módszerek során [3].

A továbbiakban a leghatékonyabbnak bizonyult fotokatalizátorral végeztem vizsgálatokat. A metilnarancs-oldaton kívül triaril-metán festékek bonthatóságát is vizsgáltam (malachitzöld és kristályviola), melyek eredményeit a következő ábrákon illusztráltam.



2. ábra: A malachitzöld-oldat bomlásgörbéje

A malachitzöld-oldatot (2. ábra) mindkét katalizátor nagy hatékonysággal bontja, P25 esetén 88 %-os a konverzió két óra elteltével, míg a P25-WO₃ 98 %-os konverzióértéket mutat. A malachitzöld bomlási mechanizmusával több tanulmány is foglalkozik, de nem egyértelmű, hogy milyen folyamatok mennek végbe vagy milyen köztitermékek keletkeznek a bomlás során. A szakirodalom alapján a malachitzöldet a TiO₂ bázikus közegben bontja le a legkönnyebben, így az ideális pH-tartomány kiválasztása fontos lehet a kompozit hatékonyságának növelésének érdekében [4].

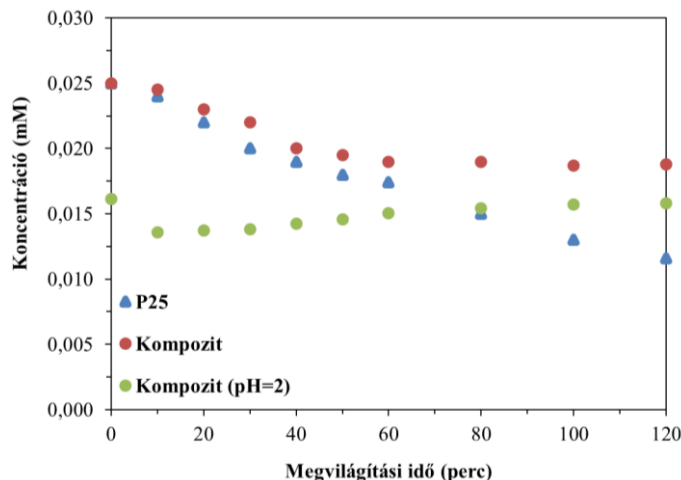


3. ábra: A kristályviola-oldat bomlásgörbéje

Ahogy a 3. ábrán jól látható, a kristályviola oldatot jobban bontja a P25, 53,3%-ban lebontja a színezéket. Ezzel ellentétben a kompozit esetén a színezék valószínűleg csak adszorbeál a WO₃ felületén, így a P25 a kompozitban nem tudja lebontani a kristályviolát. Az irodalomban a kristályviola degradációjának pH-függését is tanulmányozták, és arra a következtetésre jutottak, hogy savas közegben a kristályviola könnyebben lebomlik, ezért nagy jelentőség tulajdonítható a pH intervallumnak, amelyen az oldatot bontjuk [5].

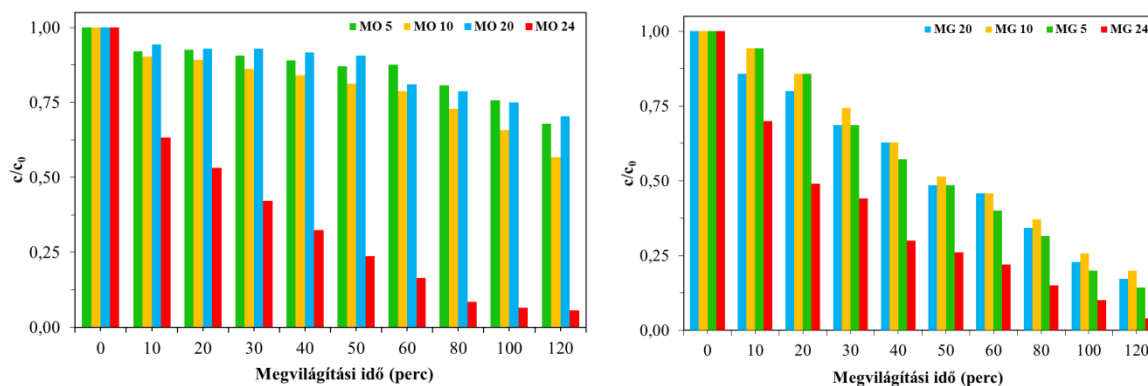
A szakirodalom alapján a platínával nanorészecskékké módosított kereskedelmi titán-dioxid pH = 3 értéknél, tehát savas közegben hatékonyabb fotokatalizátor, mint bázikus (pH = 9) vagy semleges közegben kristályviola-oldat esetében [5]. Ebből kiindulva sósav

segítségével beállítottuk a kristályviola-oldat savasságát ($\text{pH} = 2$ -nél kék színű az oldat, az átsapás $\text{pH} = 2,5$ -nél figyelhető meg), és megvizsgáltuk a fotokatalitikus aktivitását, hogy összehasonlíthassuk az alap pH -jú ($\text{pH} = 5,3$) kristályviola-oldat bontásának hatékonyságával (4. ábra). Referencia katalizátorként a P25-t használtuk, amely 54%-ban bontotta a kristályviola-oldatot. A $\text{pH} = 5,3$ -as bontás esetén megfigyelhető a már említett adszorpció, ahogy az első órában csökkent az oldat koncentrációja. Méréseink során érdekes eredményre jutottunk, ugyanis a 2-es pH -jú oldat bontása során a színezék nagy százalékát (64 %-át) adszorbeálta a kompozit, már a szuszpenzió készítése közben (4. ábra). Ezen kívül a mérési adatok alapján feltételezhető, hogy a savas közegben történő protonálódás (a színváltozás ennek tudható be, batokróm eltolódást szenved a molekula) miatt egy adszorpció-deszorpció-oszcilláció következik be, ahogy az a 4. ábrán is látható.



4. ábra: A különböző pH -jú kristályviola-oldatok bomlásgörbéi

Mivel a kereskedelembe kapható WO_3 az általunk vizsgált összes forgalmazó esetén drágább, mint a szintén kereskedelembe forgalmazott TiO_2 , hangsúlyt fektettünk - a költségek csökkentésének céljából - a volfrám-trioxid mennyiségének csökkentésére is, figyelembe véve az elsődleges szempontot, a fotokatalitikus hatékonyságot. Összehasonlításképpen az Alfa Aesar vegyszerforgalmazó 100 g WO_3 ára 54,4 Euro, míg 100 g TiO_2 24,36 Euro. Előző kísérleteinkben a $\text{TiO}_2:\text{WO}_3$ arány 76:24 volt. Ahogy az az 5. ábrán is látható, két színezék (metilnarancs- és malachitzöld-oldat) esetén is vizsgáltuk a különböző összetételű kompozitok fotokatalitikus aktivitását. Az irodalomban található adatok ellentmondásosnak bizonyultak [6,7], hiszen kiderült, hogy nem csak színezék-, de katalizátorfüggő is az optimális összetétel. A méréseink alapján megállapítható, hogy az eddig használt 76:24 tömegarány a legkedvezőbb összetétel az általunk vizsgált modell-szennyezők irányába tanúsított fotokatalitikus aktivitás szempontjából.



5. ábra: Fotokatalitikus aktivitás metilnarancs (MO X) és malachitzöld (MG X, ahol X a WO_3 koncentrációja) esetén különböző kompozitösszetételeknél

Összefoglaló

Összegezve eddigi eredményeinket, elmondható, hogy sikerült reprodukálni és jellemezni úgy az egyedi oxidokat, mint a kompozitokat. A pH befolyásolását és ennek hatásait vizsgáló első kísérleti lépéseit megtettük, amelyek több kérdést is felvetettek, így további kísérleteinkben ennek a paraméternek a vizsgálatára is nagy hangsúlyt kívánunk fektetni. Ezután sikeresen optimalizáltuk a kompozit összetételét, vizsgálva a fotokatalitikus aktivitást metilnarancs- és malachitzöld-oldat esetén is. Levontuk a következtetést, hogy mindkét esetben a $\text{TiO}_2:\text{WO}_3 = 76:24$ arány a leghatékonyabb, tehát a továbbiakban is érdemes ezzel az aránnyal dolgozni.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm a pénzügyi támogatást a Márton Áron Tehetséggondozó Programnak, továbbá Pap Zsolt köszönetét fejezi ki a Magyar Tudományos Akadémia Prémium Posztdoktori Ösztöndíjprogramnak az anyagi támogatásért.

Hivatkozások

- [1] E. McCafferty, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1630.
- [2] L. Baia et al., *Mat. Sci. in Sem. Proc.* 42 (2016) 66.
- [3] I. Székely et al., *Mat.* 9 (2016) 258.
- [4] C.C. Chen et al., *J. of Haz. Mat.* 141 (2007) 520.
- [5] H.J. Fan et al., *J. of Haz. Mat.* 185 (2011) 227.
- [6] É. Karácsonyi et al., *Cat. Tod.* 208 (2013) 19.
- [7] C. Shifu et al., *Pow. Tech.* 160 (2005) 198.